

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003010

International filing date: 24 February 2005 (24.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-053442
Filing date: 27 February 2004 (27.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2 0 0 4 年 2 月 2 7 日

出 願 番 号
Application Number:

特 願 2 0 0 4 - 0 5 3 4 4 2

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 5 3 4 4 2

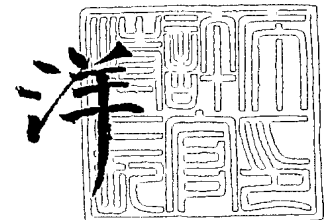
出 願 人
Applicant(s):

東レ株式会社

2 0 0 5 年 4 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 45B03420-A
【提出日】 平成16年 2月27日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B32B 27/38
C08G 59/50
C08J 5/24

【発明者】
【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社愛媛工場内
【氏名】 中原 こよみ

【発明者】
【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社愛媛工場内
【氏名】 澤岡 竜治

【発明者】
【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社愛媛工場内
【氏名】 本田 史郎

【特許出願人】
【識別番号】 000003159
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号
【氏名又は名称】 東レ株式会社
【代表者】 榊原 定征
【電話番号】 077-533-8175

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005186
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

下記成分 [A]、[B]、[C] を含み、かつ成分 [C] がリン原子濃度にして 0.2 ~ 1.5 重量% 含まれる、炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

[A] エポキシ樹脂

[B] アミン系硬化剤

[C] リン化合物

【請求項 2】

60℃における粘度が 10 ~ 700 Pa・s である請求項 1 に記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】

前記成分 [C] として赤リンが含まれる請求項 1 または 2 に記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

前記赤リンが、金属水酸化物および/または樹脂で被覆したものである請求項 3 記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

比重が 1.35 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の炭素繊維強化複合材料用樹脂組成物。

【請求項 6】

150℃で 30 分以内に硬化しうる請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】

前記成分 [B] のアミン系硬化剤がジシアンジアミドである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 8】

前記成分 [B] のアミン系硬化剤が 70 ~ 125℃で活性化する潜在性硬化剤である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 9】

前記成分 [B] のアミン系硬化剤が芳香族ポリアミンである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を炭素繊維に含浸せしめてなるプリプレグ。

【請求項 11】

繊維体積含有率が 30 ~ 95% である請求項 11 に記載のプリプレグ。

【請求項 12】

前記炭素繊維が一方方向に引き揃えられてなる一方方向プリプレグであって、硬化度 90% 以上に硬化せしめた際の、JIS K7077 により求めるシャルピー衝撃値が 100 J/m² 以上である請求項 10 または 11 に記載のプリプレグ。

【請求項 13】

前記炭素繊維が一方方向に引き揃えられてなる一方方向プリプレグであって、硬化度 90% 以上に硬化せしめた際の、ASTM D3039 により求める引張強度が 1000 MPa 以上である請求項 10 ~ 12 のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を硬化せしめてなる樹脂硬化物と炭素繊維とからなる繊維強化複合材料。

【請求項 15】

請求項 10 ~ 13 のいずれかに記載のプリプレグを硬化せしめてなる繊維強化複合材料。

【請求項 1 6】

厚さ 0. 4 ～ 2 mm であって、難燃性が U L 9 4 V - 1 または V - 0 であり、かつ複
合材料全体に含まれるリン原子濃度が 0. 0 3 ～ 1 2 重量%である板状炭素繊維強化複合
材料。

【書類名】明細書

【発明の名称】炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび繊維強化複合材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素繊維強化複合材料のマトリックス樹脂として好適なエポキシ樹脂組成物に関する。より詳しくは、難燃性や力学特性に優れた軽量の樹脂硬化物を与えうるエポキシ樹脂組成物およびかかるエポキシ樹脂組成物を含むプリプレグ、更にはかかるエポキシ樹脂の硬化物と炭素繊維からなる繊維強化複合材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

繊維強化複合材料、とりわけ、炭素繊維とマトリックス樹脂からなる炭素繊維強化複合材料は、その力学的特性が優れていることから、ゴルフクラブ、テニスラケット、釣り竿などのスポーツ用品をはじめ、航空機や車両などの構造材料、コンクリート構造物の補強など幅広い分野で使用されている。最近では、炭素繊維が導電性を有し、その複合材料が優れた電磁波遮蔽性を有することと優れた力学特性のため、ノートパソコンやビデオカメラなどの電気・電子機器の筐体などにも使用され、筐体の薄肉化、機器の重量軽減などに役立っている。

【0003】

この中で、特に航空機や車両などの構造材料、建築材料などにおいては、火災によって構造材料が着火燃焼し、有毒ガスなどが発生することは非常に危険であるため、材料に難燃性を有することが強く求められている。

【0004】

また、電気・電子機器用途においても、装置内部からの発熱や外部の高温にさらされることにより、筐体や部品などが発火し燃焼する事故を防ぐために、材料の難燃化が求められている。

【0005】

従来より、繊維強化複合材料の難燃化には、ハロゲン難燃剤が広く用いられてきた。具体的には、臭素化エポキシ樹脂、あるいは臭素化エポキシ樹脂に加えて三酸化アンチモンを難燃剤に用いた難燃性エポキシ樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献1～4参照）。また、ヘキサブROMOベンゼンなどの有機ハロゲン化合物を難燃剤に用いた難燃性エポキシ樹脂組成物やプリプレグも開示されている（例えば特許文献5参照）。

【0006】

このようなハロゲン難燃剤は難燃効果が高い反面、着火して消火するまでの間にハロゲン化水素や有機ハロゲン化物などのガスを発生する場合がある。加えてハロゲン化難燃剤とともに使用される三酸化アンチモンは、刺激性などの有害性のために取扱いに注意を必要とするため、最近ではハロゲン難燃剤や三酸化アンチモンを使用せず、一定の難燃性を達成することが求められている。

【0007】

また、ハロゲン難燃剤は、分子中にハロゲン原子を有するために、通常のエポキシ樹脂硬化物の比重が1.2程度であるのに対して、難燃剤自身の比重が1.9程度と大きい（以下、比重は全て25℃における値）。さらに併用する三酸化アンチモンは、添加量は少量ながら5.2と非常に高い比重をもつ。そのため、これらを難燃剤として樹脂組成物に添加すると、それを硬化して得られる樹脂硬化物の比重が添加しないものに比べて大きくなり、総じてその樹脂組成物をマトリックス樹脂とした繊維強化複合材料の比重も増大する。よって、繊維強化複合材料のもつ軽量かつ高剛性という特徴を材料に十分生かすことができないという問題が生じうる。

【0008】

一方、ハロゲンを含有しないエポキシ樹脂組成物の難燃化技術として、エポキシ樹脂と金属酸化物及びガラス転移温度が120℃以上の熱可塑性樹脂からなる繊維強化複合材料

用マトリックス樹脂の技術が開示されている（例えば特許文献6）。この技術は、ハロゲンガスを発生しない利点はあるものの、金属酸化物を20部以上添加しなければ十分な難燃性が得られない。かかる難燃剤を大量に含む樹脂組成物は粘度が高いために強化繊維への含浸が困難になり、プリプレグの取り扱い性に悪影響を及ぼしたり、成形した複合材料にボイドができたり、複合材料としての物性低下、特に引張特性の低下を招きやすい。

【0009】

また、金属酸化物はハロゲン難燃剤同様比重が大きく、例えば、酸化マグネシウムは3.2以上の比重をもつため、かかる化合物を難燃剤として添加して得られる樹脂組成物及び繊維強化複合材料は比重が増大するというハロゲン難燃剤と同様の問題点があった。

【0010】

このように、優れた力学特性を繊維強化複合材料に与え、かつ非ハロゲン系の軽量の難燃性エポキシ樹脂組成物は得難いのが現状である。

【特許文献1】特公昭59-2446号公報

【特許文献2】特公昭59-52653号公報

【特許文献3】特開平6-206980号公報

【特許文献4】特開平9-278914号公報

【特許文献5】特許第3216291

【特許文献6】特開平11-147965号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記従来技術の課題に鑑み、優れた難燃性および力学特性を有し、かつ燃焼時にハロゲンガスを発することのない軽量の繊維強化複合材料を提供することにある、また、かかる繊維強化複合材料を得るのに好適なプリプレグ、およびエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

前記課題を解決するために、本発明は、下記成分[A]、[B]、[C]を含み、かつ成分[C]がリン原子濃度にして0.2～15重量%含まれる炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を提供する。

[A] エポキシ樹脂

[B] アミン系硬化剤

[C] リン化合物

また、前記炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を炭素繊維に含有せしめてなるプリプレグである。

【0013】

さらには、前記炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を硬化せしめてなる樹脂硬化物と炭素繊維とからなる繊維強化複合材料である。

【0014】

また、本発明は、厚さ0.4～2mmであって、複合材料中にリン原子を原子濃度にして0.03～12重量%含み、かつ、難燃性がUL94 V-1またはV-0である板状炭素繊維強化複合材料を提供するものである。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、以下に説明するとおり、優れた難燃性および力学特性を有し、燃焼時にハロゲンガスを発することがない軽量の繊維強化複合材料、かかる繊維強化複合材料を得るのに好適なプリプレグおよびエポキシ樹脂組成物をえることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、下記成分[A]、[B]、[C]を含むものである

。

- [A] エポキシ樹脂
- [B] アミン系硬化剤
- [C] リン化合物

エポキシ樹脂組成物中にリン原子濃度が 0. 2 ~ 1 5 重量% 含むことを必要とする。

【0 0 1 7】

リン原子の難燃効果は、リン原子の炭化物形成の促進効果によるものと考えられており、樹脂組成物中のリン原子濃度に大きく影響を受ける。リン原子濃度が 0. 2 重量% 未満であると、難燃効果が十分に得られないことがあり、1 5 重量% を超えると、得られる複合材料の機械特性、特に引張強度やシャルピー衝撃値に悪影響を及ぼすことがある。好ましくは 0. 3 ~ 1 3 重量%、より好ましくは 0. 4 ~ 1 1 重量%、さらに好ましくは 0. 5 ~ 1 0 重量% である。

【0 0 1 8】

ここで、リン化合物としては、分子中にリン原子を含むものであれば特に限定されないが、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、ホスファフェナントレン系化合物などのリン含有化合物や赤リンが好ましく用いられる。これらのリン化合物は、硬化反応中にエポキシ樹脂骨格に取り込まれても、エポキシ樹脂組成物に分散または相溶しても構わない。

【0 0 1 9】

赤リンは、比重が 2. 2 と金属酸化物に比べて小さく、さらに赤リン中に含まれる難燃剤を付与する働きをするリン原子含有率が非常に大きいため、十分な難燃効果を得るために加えなくてはならない難燃剤の添加量が少量でよい。よって赤リンを難燃剤として添加して得られる樹脂硬化物及び繊維強化複合材料は比重が小さいものが得られ、軽量化のメリットが十分生かせることができる。また、添加量が少量に抑えられることで、エポキシ樹脂組成物のレオロジーコントロールが容易になる点で特に好ましい。かかるエポキシ樹脂組成物のレオロジーは、中間製品としてプリプレグを経由して繊維強化複合材料を得る場合や、レジトランスファーモールドディング法などの樹脂を注入する方法で繊維強化複合材料を得る場合に、成形性などに影響するからである。

【0 0 2 0】

赤リンは、赤リンの表面を金属水酸化物および／または樹脂を用いて被覆し安定性を高めたものがより好適に用いられる。金属酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン等が挙げられる。樹脂の種類、被覆の厚さについて特に限定はないが、樹脂としてはベース樹脂であるエポキシ樹脂との親和性が高いフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリメチルメタクリレート等が好ましい。また、被覆の厚さは、赤リンの平均粒径の 1 % 以上が好ましい。1 % よりも薄い場合には、被覆効果が十分ではなく、高温での混練時などにホスフィンガスが発生する場合がある。かかる被覆の厚さは大きければ大きいほど安定性という意味では好ましいが、難燃効果や繊維強化複合材料の軽量化という観点からは 2 0 % を超えないことが好ましい。

【0 0 2 1】

リン酸エステル及び縮合リン酸エステルは、赤リンに比べてリン原子の含有率が少ないため、同程度の難燃性を得るためには多少添加量が増加する。しかし、リン酸エステル及び縮合リン酸エステルの比重が、1. 2 程度と、難燃剤を加える前のエポキシ樹脂組成物の硬化物の比重とほとんど同じかそれ以下であるため、得られる樹脂硬化物及び繊維強化複合材料の比重を増加させることなく難燃性を付与することができる。また、市販のリン酸エステル及び縮合リン酸エステルの多くは常温で液体であるため、金属水酸化物を用いた際におこるような複合材料の機械特性低下が抑えられ、特性を高く維持した繊維強化複合材料を得ることができる。

【0 0 2 2】

粉体のリン化合物を用いる場合には、その最大粒径は 2 0 0 μ m 以下が好ましい。これより粒径が大きくなると、樹脂に対する分散性が悪化したり、プリプレグの製造工程通過性に悪影響を及ぼす場合がある。更に好ましくは、最大粒径が 1 5 0 μ m 以下が好ましい

。ここでいう最大粒径とは、粒度分布測定において検出された最大の粒径であり、粒度分布の測定にはレーザー回折型の粒度分布測定装置によって測定することができる。

【0023】

また、粉末のリン化合物は平均粒径が $0.1 \sim 70 \mu\text{m}$ の範囲のものをを用いることが好ましい。これにより、エポキシ樹脂に対する分散性を向上させ、成形性、難燃性等のばらつきを小さくすることができることに加え、少量で効果的な難燃性を発現させることができる。より好ましくは、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。なお、ここでいう平均粒径とは、体積平均を意味し、レーザー回折型の粒度分布測定装置によって測定することができる。

【0024】

リン酸エステルの具体例としては、トリアリルホスフェート、アルキルアリルホスフェート、アルキルホスフェート、ホスフォネートが挙げられる。トリアリルホスフェートとしては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルジ2,6-キシレンルホスフェート、ヒドロキシジフェニルホスフェート等がある。アルキルアリルホスフェートとして、オクチルジフェニルホスフェート等がある。アルキルホスフェートとしては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリn-ブチルホスフェート、トリイソブチルホスフォネート、トリス(2メチルヘキシル)ホスフェート等がある。ホスホネートとしては、ジメチルメチルホスフォネート等がある。

【0025】

縮合リン酸エステルとしては、レゾルシノールビス(ジホスフェート)、ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)等がある。

【0026】

この中で、分子中のリン原子重量含有率ができるだけ高い方が好ましく用いられる。

【0027】

なお、使用できるリン酸エステル、縮合リン酸エステルは、具体例に限られるものではない。

【0028】

また、これらリン化合物は単独で用いても、複数種を組み合わせ用いてもよいし、予め樹脂等に混練してマスターバッチ状にしたものをを用いてもよい。

【0029】

本発明に用いられるエポキシ樹脂(成分[A])としては、化合物中にエポキシ基を2個以上有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂、フェノール化合物とジシクロペンタジエンの共重合体を原料とするエポキシ樹脂、ジグリシジルレゾルシノール、テトラキス(グリシジルオキシフェニル)エタン、トリス(グリシジルオキシフェニル)メタンのようなグリシジルエーテル型エポキシ樹脂組成物、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾール、テトラグリシジルキシレンジアミンのようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、イソシアネート変性エポキシ樹脂およびこれらの混合物を用いることができる。エポキシ樹脂は、これらの樹脂単独でも混合でもよい。特に、耐熱性、機械特性のバランスがとれた複合材料を要する場合には、多官能エポキシ樹脂に、2官能エポキシ樹脂を組み合わせたもの、例えば、多官能エポキシ樹脂としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂、2官能エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂やビスフェノールF型エポキシ樹脂を組み合わせることが好ましい。

【0030】

本発明に用いられる硬化剤は、アミン系硬化剤(成分[B])である。アミン系硬化剤とは、硬化剤分子中に窒素原子を有する硬化剤をいう。かかる硬化剤としては、分子中に窒素原子を有していれば特に限定されないが、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルメ

タン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、ジエチルトルエンジアミンのような活性水素を有する芳香族ポリアミン化合物、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、イソホロンジアミン、ビス(アミノメチル)ノルボルナン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ポリエチレンイミンのダイマー酸エステルのような活性水素を有する脂肪族アミン、これらの活性水素を有するアミンにエポキシ化合物、アクリロニトリル、フェノールとホルムアルデヒド、チオ尿素などの化合物を反応させて得られる変性アミン、ジメチルアニリン、ジメチルベンジルアミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールや1置換イミダゾールのような活性水素を持たない第三アミン、ジシアンジアミド、テトラメチルグアニジン、アジピン酸ヒドラジドやナフタレンジカルボン酸ヒドラジドのようなポリカルボン酸ヒドラジド、三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のようなLewis酸錯体などを用いることができる。

【0031】

この中で、高い耐熱性を必要とする用途に用いる場合は、特に芳香族ポリアミンが好ましく用いられる。芳香族ポリアミンを用いると、硬化には180℃程度の高温を必要とするが、弾性率、耐熱性の高い硬化物がえられ、これをマトリックス樹脂とする繊維強化樹脂複合材料は、航空機や車両などの構造物材料に好適である。中でも、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンが耐熱性、特に耐湿耐熱性の繊維強化複合材料を与え、かつエポキシ樹脂中に混合し一液化した場合に優れた貯蔵安定性を持つため特に好ましい。

【0032】

また、これらの硬化剤には、硬化活性を高めるために適当な硬化助剤を組合わせることができる。例えば、ジシアンジアミドに、3-フェニル-1, 1-ジメチル尿素、3-(3, 4-ジクロロフェニル)-1, 1-ジメチル尿素(DCMU)、3-(3-クロロ-4-メチルフェニル)-1, 1-ジメチル尿素、2, 4-ビス(3, 3-ジメチルウレイド)トルエンのような尿素誘導体やイミダゾール誘導体を硬化助剤として組合わせて好適に用いることができる。ジシアンジアミド単独では硬化に170~180℃程度が必要であるのに対し、かかる組み合わせを用いた樹脂組成物は80~150℃程度で硬化可能となる。特に、ジシアンジアミドと1, 1'-4(メチル-m-フェニレン)ビス(3, 3-ジメチルウレア)あるいは4, 4'-メチレンビス(フェニルジメチルウレア)を組み合わせ用いた場合、150~160℃で2~10分程度で硬化可能であり、電気・電子材料用途等に応用した場合、成形サイクルが短くできる点で好ましく、中でも1, 1'-4(メチル-m-フェニレン)ビス(3, 3-ジメチルウレア)は少量で効果が高いため、特に好ましい。

【0033】

このほかには、芳香族アミンに三フッ化ホウ素エチルアミン錯体を硬化助剤として組合せる例などがあげられる。

【0034】

また、さらに低温硬化性が必要となる用途では、硬化剤が70~125℃で活性化する潜在性硬化剤を好ましく用いることができる。ここで、70~125℃で活性化するとは、反応開始温度が70~125℃の範囲にあることをいう。かかる反応開始温度(以下、活性化温度という)は示差走査熱量分析(DSC)により求めることができる。具体的には、エポキシ当量184~194程度のビスフェノールA型エポキシ樹脂100重量部に評価対象の硬化剤10重量部を加えたエポキシ樹脂組成物について、示差走査熱量分析により得られる発熱曲線の変曲点の接線とベースラインの接線の交点から求められる。かかる活性化温度が70℃未満であると保存安定性が十分でない場合があり、125℃を超えると期待されるような速硬化性が得られない場合がある。

【0035】

70~125℃で活性化する潜在性硬化剤としてはかかる活性化温度を有するで有れば特に限定されないが、例えばアミンアダクト型潜在性硬化剤、マイクロカプセル型潜在性

硬化剤、アミンイミド、ブロックイソシアネート、エポキシ基にカルバミン酸エステルを反応させオキサゾリジノン環とした化合物、ビニルエーテルブロックカルボン酸、イミダゾールとカルボン酸との塩、アミンのカルバミン塩、オニウム塩などが挙げられる。

【0036】

ここで、アミンアダクト型潜在性硬化剤とは、一級、二級もしくは三級アミノ基をもつ化合物や、種々のイミダゾール化合物などの活性成分を、それらの化合物と反応しうる何らかの化合物と反応させることによって高分子量化し、保存温度にて不溶化したもののことをいう。アミンアダクト型潜在性硬化剤としては、“アミキュア”（登録商標）PN-23、MY-24（以上、味の素ファインテクノ（株）製）、“アデカハードナー”（登録商標）EH-3293S、EH-3615S、EH-4070S（以上、旭電化工業（株）製）、“フジキュア”（登録商標）FXE1000、FXR-1020（以上、富士化成工業（株）製）などを用いることができ、マイクロカプセル型潜在性硬化剤としては、“ノバキュア”（登録商標）HX-3721、HX-3722（旭化成工業（株）製）などを用いることができる。これらの中でも、特に“アミキュア”PN-23のようなアミンアダクト型潜在性硬化剤は、室温での優れた保存安定性を有しかつ速硬化性が顕著なため好ましく用いることができる。

【0037】

マイクロカプセル型潜在性硬化剤とは、硬化剤を核とし、これをエポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリスチレン系、ポリイミドなどの高分子物質や、サイクロデキストリン等をシェルとして被膜したりすることにより、エポキシ樹脂と硬化剤との接触を減少させたものである。

【0038】

また、硬化剤が70～125℃で活性化する潜在性硬化剤に特定の硬化剤を組み合わせると、低温で速硬化が可能となる。例えば、“アミキュア”PN-23などの潜在性硬化剤にバジンジヒドラジドなどの有機酸ジヒドラジドを組み合わせた硬化剤系や、潜在性硬化剤にDCMUなどの硬化促進剤を組み合わせた硬化剤系は、110℃に10分程度で硬化が可能となり好ましく用いられる。

【0039】

また、特開平3-177418号公報記載のアミン化合物とエポキシ樹脂と尿素を加熱反応させてなる硬化剤化合物、特開平3-296525号公報記載のN、N-ジアルキルアミノアルキルアミンと活性水素を持つ窒素原子を有する環状アミンとイソシアネート、或いはさらにエポキシドとを加熱反応させて得られた硬化性化合物、特開昭64-70523号公報記載の特定のアミン化合物をコアとし、それとエポキシ樹脂の反応生成物をシェルとしてなるマスターバッチ型硬化剤等も用いることができる。これらを単独または複数組み合わせてもよい。

【0040】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、短時間で大量に生産できることが望まれる産業材料用途、特に電気・電子機器の筐体などの用途では、150℃において30分以内に硬化可能となることが望ましい。さらには、10分以内に硬化することが望ましい。ここで、硬化可能であるとは、かかる樹脂組成物がある温度で一定時間硬化した後に樹脂硬化物が脱型可能であることをいい、具体的には150℃に加熱したプレス上に置いた内径31.7mm、厚さ3.3mmのポリテトラフルオロエチレン製Oリング中に樹脂組成物を1.5ml注入し、10分間加圧硬化せしめた後に、樹脂硬化物を変形させることなく取り出せる程度をいう。

【0041】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、粘弾性制御や靱性付与のために熱可塑性樹脂を配合することができる。

【0042】

このような熱可塑性樹脂の例としては、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、芳香族ビニル単量体・シアン化ビニル

単量体・ゴム質重合体から選ばれる少なくとも2種類を構成成分とする重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミドなどが挙げられる。芳香族ビニル単量体・シアン化ビニル単量体・ゴム質重合体から選ばれる少なくとも2種類を構成成分とする重合体の例としては、アクリロニトリルースチレンーポリブタジエン共重合体（ABS樹脂）、アクリロニトリルースチレン共重合体（AS樹脂）などが挙げられる。ポリスルホン、ポリイミドは、主鎖にエーテル結合や、アミド結合を有するものであってもよい。

【0043】

ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドンは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などの多くの種類のエポキシ樹脂と良好な相溶性を有し、熱硬化性樹脂組成物の流動性制御の効果が大きい点で好ましく、ポリビニルホルマールが特に好ましい。これらの熱可塑性樹脂の市販品を例示すると、“デンカブチラール”および“デンカホルマール”（登録商標、電気化学工業（株）製）、“ビニレック”（登録商標、チッソ（株）製）などがある。

【0044】

また、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミドは、樹脂そのものが耐熱性に優れるほか、耐熱性が要求される用途、たとえば航空機の構造部材等によく用いられるエポキシ樹脂であるテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾール、テトラグリシジルキシレンジアミンのようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂と適度な相溶性を有する樹脂骨格をもつ重合体があり、これを使用すると樹脂組成物の流動性制御の効果が大きいほか、繊維強化樹脂複合材料の耐衝撃性を高める効果があるため好ましい。このような重合体の例としては、ポリスルホンでは“レーデル”（登録商標、ソルベイアドバンスドポリマーズ社製）A、“スミカエクセル”（登録商標）PES（住友化学（株）製）など、ポリイミドでは“ウルテム”（登録商標、ジーイープラスチック社製）、“Matrimid”（登録商標）5218（ヴァンティコ社製）などが挙げられる。

【0045】

本発明のエポキシ樹脂組成物において、熱可塑性樹脂は、エポキシ樹脂100重量部に対して、1～60重量部含まれることが好ましい。1重量部より少ないと効果が現れないことがあり、60重量部以上であるとプリプレグのドレープ性が損なわれたり、吸水性などの面に影響を及ぼすことがある。

【0046】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記以外の化合物を含んでいても構わない。例えば、難燃性を向上させるために、金属酸化物や金属水酸化物を含ませてもよい。但し、かかる化合物を含ませる場合には、エポキシ樹脂組成物中に10重量%以下であることが好ましい。より好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは0重量%である。かかる配合量を超えると、軽量化の観点からは適さない場合がある。

【0047】

なお、本発明の樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の比重は、1.35以下であることが好ましい。かかる範囲にすることにより、より軽量の繊維強化複合材料を提供することが可能となる。エポキシ樹脂組成物の比重は、より好ましくは1.33以下、さらに好ましくは1.32以下であり低ければ低いほど好ましいが、1.10程度であれば本発明の目的から十分な場合が多い。

【0048】

以上、説明したエポキシ樹脂組成物を強化繊維と組み合わせて、繊維強化複合材料を得ることが出来る。繊維強化複合材料を作製する方法としては、繊維強化にエポキシ樹脂組成物を含浸してシート状にしたプリプレグを積層・加熱し成形する方法、プリプレグを用いず、エポキシ樹脂組成物を直接強化繊維に含浸させた後加熱硬化する方法、たとえばハンドレイ・アップ法、フィラメントワインディング法、フルトリュージョン法、レジン・インジェクション・モールドイング法、レジン・トランスファー・モールドイング法など

の成形法がある。

【0049】

この中でも、本発明のエポキシ樹脂組成物は、プリプレグを経由して複合材料を得る方法に適して用いられる。

【0050】

本発明の樹脂組成物は、60℃での粘度が10～700 Pa・sの範囲にあることが好ましい。粘度が10 Pa・s未満であると、樹脂を強化繊維に含浸させてプリプレグを作製した際、樹脂が強化繊維内に沈み込み、プリプレグ表面の樹脂が少なくなるため表面に十分なタック性、すなわち粘着性が得られないことや、成形時に樹脂の流動が大きく強化繊維の乱れが発生することがある。また、700 Pa・sを超えると、強化繊維への含浸が困難となったり、成形加工性および成形体品位に悪影響をきたすことがある。かかる粘度は、例えば回転粘度計を用いて60℃における粘度を測定することで求められる。

【0051】

本発明のエポキシ樹脂組成物は特に材料の軽量化や高強度化の要求が高い用途において、比弾性率、比強度に優れた炭素繊維と組み合わせて用いることが好ましい。繊維強化として、炭素繊維以外にも、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、PBO繊維、高強力ポリエチレン繊維、アルミナ繊維、および炭化ケイ素繊維などの繊維を用いることができ、これらの繊維を2種以上混合して用いても構わない。

【0052】

また、航空機の構造材料などで強度と高い剛性の両立が求められる場合、さらに高弾性率の300 GPa以上の炭素繊維を使用するとよい。また、電子・電子機器の筐体など、より薄肉化・軽量化を重視する場合には、高い剛性が求められ、300 GPa以上、さらには400 GPa以上の炭素繊維を使用することもある。ここでいう炭素繊維の引張強度、弾性率は、JIS R7601にしたがって測定されるストランド引張強度、ストランド引張弾性率を意味する。

【0053】

強化繊維の形態や配列については限定されず、例えば、一方向に引き揃えられた長繊維、単一のトウ、織物、ニット、不織布、マット、および組み紐などの繊維構造物が用いられる。

【0054】

一方向プリプレグは、強化繊維の方向が揃っており、繊維の曲がりが少ないため繊維方向の強度利用率が高いため特に好ましい。また、一方向プリプレグは、複数のプリプレグを適切な積層構成で積層した後成形すると、炭素繊維強化複合材料の各方向の弾性率、強度を自由に制御できるため特に好ましい。

【0055】

また、織物プリプレグも、強度、弾性率の異方性が少ない材料が得られること、表面に炭素繊維織物の模様が浮かび意匠性に優れることから好ましい。複数種のプリプレグ、例えば一方向プリプレグと織物プリプレグの両方を用いて成形することも可能である。

【0056】

エポキシ樹脂組成物は強化繊維束の内部まで含浸されていても良いし、シート状プリプレグの場合などはその表面付近に樹脂組成物を局在化させておいても良い。

【0057】

得られる繊維強化複合材料の強度と弾性率は、強化繊維量に大きく依存する。つまり一定量の強化繊維を含有する場合、組み合わせるマトリックス樹脂の量を少なくするほど、繊維強化複合材料や最終製品の性能をほぼ一定に維持したままで、製品重量を軽量化することができる。このような目的のため、本発明におけるプリプレグおよび繊維強化複合材料全重量に対する強化繊維の含有量は30～95重量%であることが好ましく、50～90重量%であることがより好ましく、60～90重量%が更に好ましい。強化繊維の含有量が30重量%未満の場合は、軽量化効果が十分でない場合があり、95重量%を超えると樹脂量が少ないため複合材料中にボイドが残存し、機械特性が低下する場合がある。

【0058】

本発明のプリプレグは、樹脂組成物をメチルエチルケトン、メタノール等の溶媒に溶解して低粘度化し含浸させるウェット法や、加熱により低粘度化し、含浸させるホットメルト法等によって製造できる。

【0059】

ウェット法は、強化繊維を樹脂組成物の溶液に浸漬した後、引き上げ、オープン等を用いて溶媒を蒸発せしめ、プリプレグを得る方法である。

【0060】

ホットメルト法は、加熱により低粘度化した樹脂組成物を直接強化繊維に含浸させる方法、又は樹脂組成物を離型紙等の上にコーティングした樹脂フィルムを作製しておき、次に強化繊維の両側、又は片側からそのフィルムを重ね、加熱加圧することにより樹脂を含浸せしめ、プリプレグを得る方法である。このホットメルト法では、プリプレグ中に溶媒が実質的に残存しないため好ましい。

【0061】

ホットメルト法にてプリプレグを得る場合には、樹脂フィルムをコーティングする工程における樹脂組成物の温度は30～80℃であることが好ましく、40～70℃であることがより好ましい。30℃未満であると粘度が高くなって樹脂フィルムの目付が安定しない場合があり、また80℃を超えるとコーティング中に樹脂の硬化が進行して大きく粘度上昇してしまう場合がある。

【0062】

また、本発明のプリプレグを用いて、熱や圧力を付与しながら樹脂を加熱硬化させることなどにより繊維強化複合材料を製造できる。

【0063】

熱及び圧力を付与する方法としては、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バグging成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法等が使用される。

【0064】

繊維強化複合材料を成形する温度としては、エポキシ樹脂組成物に含まれる硬化剤の種類などによるが、80～220℃が好ましい。かかる成形温度が80℃未満であると十分な速硬化性が得られない場合があり、220℃を超えると熱歪みによる反りが発生しやすくなったりする場合がある。特に、成形サイクルを短縮させるにはプレス成形が望ましい。低温での成形は真空圧化でのバグging成形が望ましい。

【0065】

本発明の炭素繊維強化複合材料は、繊維強化複合材料全体積に対する炭素繊維の含有体積（以下Vfと表す）が60％である時、比重が1.7以下であることが望ましい。1.7以上であると、例えば電子機器の筐体を使用した場合、「軽くて強い」という維複合材料の特性を生かすことができず、「軽い」というメリットが十分に得られないことがあるからである。

【0066】

ここで、炭素繊維強化複合材料のVfが60％より大きい場合、炭素繊維強化複合材料の比重は増加するが、同じ厚みの材料と比較すると強度が高いものが得られるため、同等の強度を得るのに必要な材料の厚みは薄くてすむ。よって、例えばVfが85％である時は、比重は1.9以下であることが望ましい。

【0067】

一方、炭素繊維強化複合材料のVfが60％より小さい場合、比重は小さくなるが同じ厚みの材料の強度が低下するため、同等の強度を得るためには材料の厚みを増やさなくてはならない。よって、例えばVfが40％である時、比重は1.6以下であることが望ましい。

【0068】

本発明のエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂とした繊維複合材料を電子機器の筐体として用いる場合は、落下時に材料の衝撃吸収が大きい方が望ましいため、シャルピー衝

撃値が高い材料が好ましく用いられる。プリプレグが一方向プリプレグであった場合、シャルピー衝撃値が 100 J/m^2 以上であることが望ましい。より好ましくは 150 J/m^2 であり、さらに好ましくは、 200 J/m^2 である。かかるシャルピー衝撃値は高ければ高いほど好ましいが、 1000 J/m^2 もあれば本発明の目的としては十分な場合が多い。

シャルピー衝撃値は J I S K 7 0 7 7 記載の方法に準じて測定することができる。

【0069】

また構造材として用いる場合には、引張強度が高いことが望まれる。プリプレグが一方向プリプレグであった場合、引張強度が 1000 MPa 以上であることが好ましく、 1300 MPa 以上がより好ましく、 1500 MPa 以上が更に好ましい。かかる引張強度は高ければ高いほど好ましいが 4000 MPa 程度であれば十分な場合が多い。引張強度は A S T M D 3 0 3 9 記載の方法に準じて測定することができる。

【0070】

かかる方法で得られる繊維強化樹脂複合材料は、 2 mm 以下の厚さで測定される難燃性が U L 9 4 規格による測定で、V-1 以上であることが好ましく、V-0 であることがより好ましい。また、電気・電子機器の筐体として用いられる場合、さらに薄い肉厚で使用される場合がある可能性を想定すれば、厚さ 1.5 mm 以下で難燃性がV-1 以上であることが好ましく、V-0 であることがより好ましい。より好ましくは厚さ 1.2 mm 以下で、さらに好ましくは厚さ 0.8 mm 以下で、に望ましくは厚さ 0.7 mm 以下で、特に好ましくは厚さ 0.6 mm 以下で難燃性がV-1 以上、とりわけV-0 であることがよい。

【0071】

ここで、V-0 及びV-1 の難燃性とは、U L - 9 4 規格 (U n d e r w r i t e r s L a b r a t o r i e s I n c. で考案された米国燃焼試験法) において、燃焼時間やその状態、延焼の有無、滴下 (ドリップ) の有無やその滴下物の燃焼性などにより規定されている V-0 及びV-1 の条件を満たした難燃性を示す。

【実施例】

【0072】

本発明のエポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび炭素繊維強化複合材料について、実施例で例を挙げて説明する。なお、各実施例の樹脂組成、得られた樹脂組成物、プリプレグ、繊維強化複合材料の特性は、表 1 および表 2 にまとめて示す。

1. エポキシ樹脂組成物、プリプレグ、炭素繊維強化複合材料の作製

(1) 使用原料

<エポキシ樹脂>

“エピコート” 807 (ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン (株) 製)、“エピクロン” 830 (ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、大日本インキ化学工業 (株) 製)、“エピコート” 825、“エピコート” 828、“エピコート” 834、“エピコート” 1001、“エピコート” 1002 (以上、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン (株) 製)、“エピコート” 154 (以上、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン (株) 製)、“エピクロン” 152 (臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、エポキシ当量 360、臭素含有量 47%、大日本インキ (株) 製)、“エピコート” 604 (4 官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン (株) 製)、“スミー” (登録商標) エポキシ E L M-434 (4 官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂、住友化学工業 (株) 製)、“A E R” (登録商標) X A C 4 1 5 1 (イソシアネート変性エポキシ樹脂、旭化成 (株) 製)、“スミー” (登録商標) エポキシ E S C N-220F (クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、住友化学工業 (株) 製)、“アデカレジン” (登録商標) E P U-6 (ウレタン変性エポキシ樹脂、旭電化 (株) 製)

<硬化剤>

D I C Y 7 (ジシアンジアミド、ジャパンエポキシレジン (株) 製)、“アミキュア”

P N-23 (味の素ファインテクノ (株) 製)、A D H-4 S (アジピン酸ジヒドラジド、大塚化学 (株) 製)、“スミキュア” (登録商標) S (4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、住友化学工業 (株) 製)、T D 2 1 3 1 (ノボラック型フェノール硬化剤、大日本インキ化学工業 (株) 製)、“P L Y O P H E N” (登録商標) V H-4 1 5 0 (ビスフェノール A 型ノボラック樹脂、大日本インキ化学工業 (株) 製)

<硬化促進剤>

D C M U-99 (3, 4-ジクロロフェニル-1, 1-ジメチルウレア、保土谷化学工業 (株) 製)、“オミキュア” (登録商標) 24 (2, 4-トリエンビス (ジメチルウレア)、パイ・ティ・アイジャパン (株) 製)、2 E 4 M Z (2-エチル-4-メチルイミダゾール、四国化成 (株) 製)

<熱可塑性樹脂>

“ビニレック” K (登録商標) (ポリビニルホルマール、チッソ (株) 製)、“スミカエクスル” (登録商標) P E S 5 0 0 3 P (ポリエーテルスルホン、住友化学 (株) 製)、“U l t e m” (登録商標) 1 0 0 0 (ポリエーテルイミド) (ジェネラル・エレクトリック社製)

<表面被覆赤リン>

“ノーバレッド” 120 (登録商標、平均粒径 $25\mu\text{m}$ 、リン含有量 85%)、“ノーバエクスル” 140 (登録商標、平均粒径 $28\mu\text{m}$ 、リン含有量 92%)、“ノーバエクスル” F5 (登録商標、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 、リン含有量 92%)、(以上、燐化学工業 (株) 製)

なお、表面被覆赤リンの平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置 S A L D-200 A (株) 島津製作所製) にて測定した。

<リン酸エステル>

C D P (クレジルジフェニルホスフェート、リン含有量 9.1%、液状)、C R-733 S (レゾルシノールジホスフェート、リン含有量 10.9%、液状) (以上、大八化学工業 (株) 製)

<その他の難燃剤>

三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム (アルドリッチ社製)

<炭素繊維>

“トレカ” (登録商標) T 7 0 0 S C-12 K-50 C (引張強度 4900MPa 、引張弾性率 235GPa 、繊維比重 1.80)

(3) エポキシ樹脂組成物の硬化物作製

エポキシ樹脂組成物を減圧下で脱泡した後、厚さ 2 mm のモールドに注型し、表 1 の硬化温度に予熱した熱風乾燥機中で加熱硬化した。熱電対をモールド中の樹脂に挿入しておき、その温度が硬化温度に到達後の保持した時間を硬化時間とした。

【0073】

(4) プリプレグの作製

調製した樹脂組成物をリバースロールコータを用いて離型紙上に塗布して樹脂フィルムを作製した。樹脂フィルムの単位面積あたりの樹脂量は、 $25\text{g}/\text{m}^2$ とした。

【0074】

次に、単位面積あたりの繊維重量が $100\text{g}/\text{m}^2$ となるようにシート状に一方向に整列させた炭素繊維トレカ (登録商標) T 7 0 0 S C-12 K-50 C (東レ株式会社製、引張強度 4900MPa 、引張弾性率 230GPa) に樹脂フィルムを炭素繊維の両面から重ね、加熱加圧して樹脂組成物を含浸させ、一方向プリプレグを作製した。

【0075】

(5) 繊維強化複合材料 (積層板) の作製

A. (0/90/45) s 積層板

一方向プリプレグを (−45/45/90) s の構成で積層し、加熱プレスを用いて圧力 0.6MPa で加熱加圧して厚さ約 0.6 mm の炭素繊維強化樹脂複合材料を得た。温度・時間は表 1 に示した。

B. 一方向積層板

一方向プリプレグを方向を揃えて積層し、加熱プレスを用いて圧力 0.6 MPa で加熱加圧し、厚さ 1 mm、3 mm の一方向繊維強化複合材料（積層板）をそれぞれ作製した。温度・時間は表 1 に示した。

【0076】

2. 特性評価

(1) 比重

JIS 7112 記載の方法に基づき、25℃で水中置換法によりエポキシ樹脂組成物の硬化物および積層板の比重を測定した。

【0077】

(2) 繊維体積分率

積層板、炭素繊維、エポキシ樹脂組成物の硬化物の比重から求めた。炭素繊維の比重は 1.80 とした。

【0078】

(3) ガラス転移温度 (T_g)

JIS K7121 記載の方法に基づき、Pyris 1 DSC (パーキンエルマー・インスツルメント社製示差走査熱量計) を用いて (0/90/45) s 積層板のガラス転移温度 (以下 T_g と省略する) を測定した。昇温速度は 10℃/分とし、DSC 曲線が階段状変化を示す部分について中間点をガラス転移温度とした。

【0079】

(4) 難燃性

UL94 規格に基づき、垂直燃焼試験により難燃性を評価した。

【0080】

(0/90/45) s 積層板の 45° 方向が長さ方向になるように幅 12.7 ± 0.1 mm、長さ 127 ± 1 mm の試験片 5 本を切り出した。バーナーの炎の高さを 19 mm に調節し、垂直に保持した試験片中央下端を炎に 10 秒間さらした後、炎から離し燃焼時間を記録した。消炎後は、ただちにバーナー炎を更に 10 秒間当てて炎から離し燃焼時間を計測した。有炎滴下物 (ドリップ) がなく、1 回目、2 回目とも消火までの時間が 10 秒以内、かつ 5 本の試験片に 10 回接炎した後の燃焼時間の合計が 50 秒以内ならば V-0、燃焼時間が 30 秒以内かつ 5 本の試験片に 10 回接炎した後の燃焼時間の合計が 250 秒以内であれば V-1 と判定した。また、V-1 と同じ燃焼時間でも有炎滴下物がある場合は V-2、燃焼時間がそれより長い場合、あるいは試験片保持部まで燃焼した場合は不合格と判定した。

【0081】

(5) 引張試験

ASTM D3039 記載の方法に準じて行った。

【0082】

1 ± 0.05 mm 厚の一方向積層板の両面に長さ 56 mm、厚さ 1.5 mm のガラスタブを接着した後、幅 12.7 ± 0.1 mm、長さ 250 ± 5 mm の試験片を切り出し、引張速度 2.0 mm/分で試験し、0° 引張強度を測定した。測定数は n = 6 とし、平均値を 0° 引張強度とした。

【0083】

(6) シャルピー衝撃試験

JIS K7077 記載の方法に準じて行った。3 ± 0.2 mm 厚の一方向積層板から、0° 方向が長さ方向になるように幅 10 ± 0.2 mm、長さ 80 ± 1 mm の試験片を切り出し、試験片支持台間の距離 60 mm、ハンマーの回転軸まわりのモーメント 300 kgf・cm、持上角度 134.5° として試験片中央に衝撃を与え、試験片破断後のハンマーの振り上がり角度からシャルピー衝撃値を求めた。なお、シャルピー衝撃試験機としては米倉製作所株式会社製シャルピー衝撃試験機を用いた。

【0084】

(7) 樹脂組成物硬化性評価

150℃に加熱したプレスの上に内径31.7mm、厚さ3.3mmのポリテトラフルオロエチレン製Oリング（バイトン（登録商標）Oリング、デュポン社製）を置いて、Oリングの中に樹脂組成物を1.5ml注入した後、プレスを下ろして加圧硬化させた。10分及び30分後にプレスを上げた際、樹脂硬化物を変形させることなく取り出せた場合に○、変形した場合に×とした。

【0085】

(8) タック性評価

プリプレグのタック性を触感により評価した。タックが適切であり非常に扱いやすい場合に○○、タックがやや多め、あるいはやや少なめではあるが取扱いには支障のない場合に○、タックが多すぎ、あるいは少なすぎて取扱いづらい場合を×とした。

【0086】

〔実施例1〕

表1に示す原料を下に示す手順でニーダーで混合し、ポリビニルホルマールが均一に溶解したエポキシ樹脂組成物を得た。

(a) 各エポキシ樹脂原料とポリビニルホルマールとを150～190℃に加熱しながら1～3時間攪拌し、ポリビニルホルマールを均一に溶解する。

(b) 樹脂温度を90℃～110℃まで降温し、リン化合物を加えて20～40分間攪拌する。

(c) 樹脂温度を55～65℃まで降温し、ジシアンジアミド、および3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレアを加え、該温度で30～40分間混練後、ニーダー中から取り出して樹脂組成物を得る。

【0087】

この樹脂組成物について、前記した方法に従い、60℃における樹脂粘度を測定したところ145Pa・sであり、成形性を評価したところ、150℃において30分間で硬化可能であった。

【0088】

また、この樹脂組成物を用い、前記した方法に従い樹脂硬化物の板を作製し、比重を測定したところ1.25であった。

【0089】

また、この樹脂組成物を用いて前記した方法によりプリプレグを作製したところ、適切なタック性を示した。

【0090】

さらに、このプリプレグを用いて前記した方法により繊維強化複合材料を作製した。かかる繊維強化複合材料の特性を表1に示す。難燃性はV-0を達成し十分な難燃性を得、ガラス転移温度は140℃程度で十分に高く、比重は1.57であった。また、0°引張強度とシャルピー衝撃値等の機械特性は良好であった。

【0091】

〔実施例2～5〕

赤リン難燃剤“ノーバレッド”120の量を3重量部から6重量部、10重量部、15重量部、2重量部に変更した以外は実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製した。得られたエポキシ樹脂組成物の特性を評価したところ、樹脂組成物の粘度、樹脂硬化物の比重にほとんど違いはなかった。また、樹脂組成物の硬化性はいずれも実施例1と同程度であった。プリプレグのタック性は、15部入れた場合以外はいずれも適正であり、15部入れた場合も、若干不足気味であるものの、取扱いは支障のない程度であった。

【0092】

前記方法でプリプレグおよび繊維強化複合材料を作製した。得られた繊維強化複合材料の難燃性は、実施例2～4はV-0、実施例5はV-1を達成し、その他の複合材料特性も実施例1同様良好であった。

【0093】

〔比較例 1〕

赤リン難燃剤“ノーバレット”120を30重量部加えた以外は、実施例1と同じ方法で樹脂調製を行い、樹脂粘度及び樹脂硬化物の比重を評価したところ、いずれの値も実施例1に比べて上昇した。また、上記の方法でプリプレグを作製したところ、タック性は不足し、取扱いづらいものであった。また、得られたプリプレグを用いて上記の方法で複合材料特性を評価したところ、0°引張強度とシャルピー衝撃値等の機械特性も低下した。

【0094】

〔比較例 2～3〕

赤リン難燃剤“ノーバレット”120を加えない、もしくは0.2部加えた以外は、実施例1と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、および繊維強化複合材料を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、難燃評価が不合格であった。

【0095】

〔実施例 6～7〕

硬化促進剤としてDCMUに代えてオミキュア24を用いた以外は、実施例1と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、および繊維強化複合材料を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、得られた樹脂組成物は150℃において3分で硬化可能であり、複合材料の難燃性・機械特性は実施例1～4と同様に良好のものが得られた。

【0096】

〔比較例 4～6〕

リン化合物を加えない以外は、実施例11、12、13と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、および繊維強化複合材料を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、難燃評価が不合格であった。

【0097】

〔実施例 8～9〕

赤リン難燃剤“ノーバレット”120に代わり“ノーバエクセル”F5を用いた以外は実施例1、2と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、および繊維強化複合材料を作製した。前記方法で特性の評価を行ったところ、難燃性はV-0を達成し、機械特性は実施例1、2と同等のものが得られた。

【0098】

〔実施例 10～11〕

赤リン難燃剤として、“ノーバエクセル”140を用いた以外は実施例1、2と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、および繊維強化複合材料を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、難燃性はV-0を達成し、機械特性は実施例1～2と同等の良好なものが得られた。

【0099】

〔実施例 12〕

エポキシ樹脂の組成を表1に示すように変更し、硬化促進剤として“オミキュア”24、リン化合物として赤リン難燃剤“ノーバエクセル”140を3部添加した以外は実施例1と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、および繊維強化複合材料を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、0°引張強度及びシャルピー衝撃値は実施例1に比べ高い値を示し、その他の特性は実施例1と同等の良好なものが得られた。

【0100】

〔実施例 13〕

エポキシ樹脂組成物の組成を表2に示すように変更した以外は実施例1と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、および繊維強化複合材料を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、0°引張強度及びシャルピー衝撃値は実施例1に比べ高い値を示し、その他の特性は実施例1と同等の良好なものが得られた。

【0101】

〔実施例 14〕

リン化合物として赤リン難燃剤“ノーバレット”120に代えてCDP（クレジルジフ

エニルホスフェート)を表2の配合比で用いた以外は実施例1と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、繊維強化複合材料を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、プリプレグのタックが若干多めであるが取り扱いに支障のない程度であり、複合材料のTg及びシャルピー衝撃値が若干低下した以外は実施例1と同等のものが得られた。

【0102】

〔実施例15〕

リン化合物として赤リン難燃剤“ノーバレッド”120に代えてCR-733S(レゾルシノールジホスフェート)を表2の配合比で用いた以外は実施例1と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、繊維強化複合材料を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、複合材料のTg及びシャルピー衝撃値が若干低下した以外は実施例1と同等のものが得られた。

【0103】

〔実施例16〕

エポキシ樹脂の組成を表2に示すように変更した以外は実施例2と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、繊維強化複合材料を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、樹脂組成物の粘度が850Pa・sと高く、得られたプリプレグのタック性はやや少な目であるが取り扱いに支障のないレベルであった。複合材料特性は、実施例2に比べて0°引張強度及びシャルピー衝撃値が若干低い値を示したものの、難燃性はV-0を達成した。

【0104】

〔実施例17〕

エポキシ樹脂の組成を表2に示すように変更し、リン化合物として赤リン難燃剤“ノーバエクセル”140を6部添加した以外は実施例1と同じ方法で評価を行ったところ、樹脂組成物の粘度が1.6Pa・sと低くなり、得られたプリプレグには樹脂の沈み込みが見られ、タックはやや少な目であったが取り扱い可能なレベルであった。複合材料特性は、実施例2に比べて0°引張強度及びシャルピー衝撃値が若干低い値を示したものの、難燃性はV-0を達成した。

【0105】

〔比較例7〕

赤リン難燃剤“ノーバレッド”120に代わり酸化マグネシウムを30重量部添加した以外は実施例1と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、繊維強化複合材料を作製した。前記方法で各特性を評価したところ、プリプレグのタック性は不足し、難燃性はV-2と不十分で、しかも樹脂硬化物の比重が1.43、複合材料の比重は1.65と大きかった。また、0°引張強度およびシャルピー衝撃値は実施例1に比較し低いものであった。

【0106】

〔比較例8〕

赤リン難燃剤“ノーバレッド”120を三酸化アンチモンに、“エピコート”1001の一部を、臭素化エポキシ樹脂である“エピクロン”152に置き換え、実施例1と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、繊維強化複合材料を作製した。前記方法で各特性を評価したところ、0°曲げ弾性率等の機械特性は同等で、難燃性はV-0であったものの、60℃における樹脂粘度が実施例14に近い値であるにもかかわらず、プリプレグのタック性が過剰で取り扱いにくいレベルであった。また、樹脂硬化物の比重は1.37、複合材料の比重は1.63と大きいものであった。

【0107】

〔実施例18〕

表4に示す樹脂組成物に変更し、硬化剤を投入する温度を55℃とした以外は実施例1と同じ方法で樹脂組成物を調製したところ、得られた樹脂組成物の60℃における粘度は63Pa・sであった。また、樹脂組成物を80℃で2時間硬化して得られた樹脂硬化物の比重は1.25であった。この樹脂組成物を用いて前記した方法でプリプレグを作製したところ、若干タック性が強いものの取扱いに問題のないタック性を示した。プリプレグ

を積層し 80℃で 2 時間成形して得られた複合材料の特性は、難燃性は V-0 を達成し十分な難燃性を得、ガラス転移温度は 83℃、比重は 1.58 であった。また、0° 引張強度とシャルピー衝撃値等の機械特性は良好であった。

【0108】

〔実施例 19〕

エポキシ樹脂を表 4 に示したように変更し、アミキュア” PN-23 を添加して攪拌した後にさらにアミン系硬化剤としてアジピン酸ジヒドラジドを添加して 15 分間攪拌した以外は実施例 18 と同じ方法で樹脂組成物を調製した。かかる樹脂組成物を 110℃で 10 分間硬化させて得られた樹脂硬化物の比重は 1.25 であった。この樹脂組成物を用いてプリプレグを作製したところ、タック性は若干多めであったが取り扱いに支障のないレベルであった。プリプレグを積層し 110℃で 10 分間成形して得られた複合材料の特性を評価したところ、Tg が 105℃であった以外は実施例 18 と同等であった。

【0109】

〔比較例 9～10〕

赤リン難燃剤 “ノーバレッド” 120 を加えない以外は、実施例 18 及び 19 と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、繊維強化複合材料を作製した。各特性を評価したところ、難燃評価が不合格であった。

【0110】

〔実施例 20〕

アミン系硬化剤としてスミキュア S、熱可塑性樹脂として “スミカエクスル” PES5003P を用い、表 4 に示す組成とした以外は実施例 1 と同じ方法で組成樹脂を調製したところ、得られた樹脂組成物の 60℃における粘度は 245 Pa・s であった。また、樹脂組成物を 180℃で 2 時間硬化して得られた樹脂硬化物の比重は 1.29 であった。この樹脂組成物を用いて前記方法でプリプレグを作製したところ、適正なタック性を示した。プリプレグを積層し 180℃で 2 時間成形して得られた複合材料の特性を評価したところ、難燃性は V-0 を達成し十分な難燃性を得、Tg は 203℃で、比重は 1.59 であった。また、0° 引張強度とシャルピー衝撃値等の機械特性は良好であった。

【0111】

〔実施例 21〕

アミン系硬化剤としてスミキュア S、熱可塑性樹脂として “Ultem” 1000 を用い、表 4 の組成比とした以外は実施例 1 と同じ方法で組成樹脂を調製したところ、得られた樹脂組成物の 60℃における粘度は 433 Pa・s であった。また、かかる樹脂組成物を 125℃で 2 時間硬化して得られた樹脂硬化物の比重は 1.25 であった。この樹脂組成物を用いてプリプレグを作製したところ、適正なタック性を示した。プリプレグを積層し 125℃で 2 時間成形して得られた複合材料の特性を評価したところ、難燃性は V-0 を達成し十分な難燃性を得、ガラス転移温度は 130℃で、比重は 1.58 であった。また、0° 引張強度とシャルピー衝撃値等の機械特性は良好であった。

【0112】

〔比較例 11〕

赤リン難燃剤 “ノーバレッド” 120 を加えない以外は、実施例 20 と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、繊維強化複合材料を作製した。前記方法で各特性を評価したところ、難燃評価が不合格であった。

【0113】

〔比較例 12〕

表 4 に示す樹脂組成比に変更し、アミン系硬化剤の代わりにビスフェノール A 型ノボラック樹脂 “PLYOPHEN” VH-4150 を用い、これを赤リンと同時に投入した以外は、実施例 1 と同じ方法で樹脂調製を行った。得られた樹脂組成物の 60℃における粘度は 1250 Pa・s であり、非常に高いものとなった。このためこの樹脂組成物を用いて樹脂フィルムを作製できず、従ってプリプレグ作製ができなかった。樹脂硬化板特性は

、比重が1.40と高いものであった。

【0114】

〔比較例13〕

樹脂組成物の組成を表5に示すものに変更した以外は、実施例1と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、繊維強化複合材料を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、複合材料の難燃性はV-0を達成するものの、樹脂硬化物及び複合材料の比重は大きく、プリプレグのタックは不足ぎみであった。また、引張強度やシャルピー衝撃値は低かった。

【0115】

〔比較例14〕

ノボラック型フェノール硬化剤TD2131をエポキシ樹脂に溶解・攪拌した後、60℃付近でリン化合物としてクレジルジフェニルホスフェート、硬化促進剤として2E4MZを添加して30分間混練して、樹脂組成物を調製したところ、得られた樹脂組成物の60℃における粘度は1050Pa・sであり、非常に高いものとなった。この樹脂組成物を用いてプリプレグを作製したところ、プリプレグの表面はがさがさでタック性が全くなく、取り扱いに支障をきたすレベルであった。プリプレグを積層し180℃で3時間成形して得られた複合材料の特性は、表5に示す通りであり、難燃性はV-0を達成し、ガラス転移温度は130℃で、比重は1.57であったが、複合材料中にボイドが多く、0°引張強度とシャルピー衝撃値は低かった。

【0116】

【表 1】

表 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
エポキシ樹脂(構成要素[A])	20 20 25 35	20 20 25 35	20 20 25 35	20 20 25 35	20 20 25 35	20 20 25 35	20 20 25 35	20 20 25 35
アミン系硬化剤(構成要素[B])	4 3	4 6	4 10	4 15	4 2	4 3	4 6	4 3
リン化合物(構成要素[C])								
硬化促進剤	5	5	5	5	5	5	5	5
熱可塑性樹脂	5	5	5	5	5	5	5	5
臭素系難燃剤								
難燃助剤								
その他の難燃剤								
樹脂組成物中のリン含量(重量%)	2.2 1.45 1.50 1.245	4.3 1.47 1.50 1.259	6.9 1.51 1.50 1.280	9.9 1.53 1.50 1.292	1.5 1.42 1.50 1.228	2.2 1.41 1.50 1.240	4.3 1.45 1.50 1.254	2.4 1.42 1.50 1.241
樹脂粘度(Pa·s, 60°C)	145	147	151	153	142	141	145	142
プリプレグのタック性(○:良好, ○:取扱い支障なし, ×:支障あり)	○	○	○	○(少)	○	○	○	○
樹脂硬化条件及び複合材料成形条件	150°C 30分	150°C 30分	150°C 30分	150°C 30分	150°C 30分	150°C 30分	150°C 30分	150°C 30分
樹脂硬化板特性	硬化性 比重	硬化性 比重	硬化性 比重	硬化性 比重	硬化性 比重	硬化性 比重	硬化性 比重	硬化性 比重
複合材料特性	Tg(°C) 比重	140 1.572	140 1.595	139 1.594	139 1.569	139 1.577	138 1.582	139 1.576
積層構成: (0/45/90)°s	繊維体積分率(%)	59.0	60.5	59.5	59.5	59.5	60.0	60.0
複合材料特性	積層板厚み(mm)	0.63	0.61	0.62	0.60	0.59	0.58	0.60
積層構成: 一方向	難燃性	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0
	0°引張強度(MPa)	2580	2480	2420	2570	2590	2570	2590
	シャルピー衝撃値(kJ/m²)	274	269	266	275	280	286	280

(樹脂組成の数字は重量部を表す)

【0117】

【表 2】

表2	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
エポキシ樹脂(構成要素[A])	20 20 20 25 35	20 20 25 35	20 20 25 35	35 10 35 20	50	20 20 25 35	20 20 25 35	20 80	70 30
アミン系硬化剤(構成要素[B]) リン化合物(構成要素[C])	4 6	4 3	4 6	4 3	30 3	4 4	4 4	4 6	4 6
硬化促進剤	CR-733S DCMU-99					35	25 5	5	5
熱可塑性樹脂 臭素系難燃剤 難燃助剤 その他の難燃剤	“オミキュア”24 “ビニレック”K “エビクロン”152 三酸化アンチモン 酸化マグネシウム	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5	5 5	5 5	5	5
樹脂組成物中のリン含量(重量%) 樹脂粘度(Pa·s, 60°C) プリプレグのタック性(OO:良好、O:取扱い支障なし、x:支障あり) 樹脂硬化条件及び複合材料成形形状 樹脂硬化板特性	4.6 145 150°C 3分 1.257	2.4 143 150°C 3分 1.242	4.6 149 150°C 3分 1.256	2.4 268 150°C 3分 1.234	2.3 202 150°C 30分 1.239	2.2 89 150°C 30分 1.215	2.0 122 150°C 30分 1.230	4.6 850 150°C 30分 1.259	4.6 1.6 O(少) 150°C 30分 1.256
複合材料特性 積層構成: (0/45/90)s	Tg(°C) 比重 繊維体積分率(%) 積層板厚み(mm) 難燃性 0°引張強度(MPa) シャルピー衝撃値(kJ/m ²)	139 1.586 60.5 0.63 V-0 2580 274	140 1.568 58.5 0.61 V-0 2590 280	118 1.574 60.0 0.60 V-0 2700 430	131 1.577 60.3 0.60 V-0 2690 415	137 1.565 59.8 0.60 V-0 2480 230	139 1.569 59.5 0.60 V-0 2510 233	140 1.584 60.0 0.63 V-0 2370 225	140 1.582 60.0 0.63 V-0 2310 231

(樹脂組成の数字は重量部を表す)

【0118】

【表 3】

表3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
エポキシ樹脂 (構成要素[A])	20 20 25 35	20 20 25 35	20 20 25 35	20 20 25 35	35 10 35 20	50 20 35	20 20 25 35	20 10 5 35
アミン系硬化剤 (構成要素[B])	4	4	4	4	4	30	4	4
リン化合物 (構成要素[C])	30	0.2						
硬化促進剤	5	5	5	5	5	4	5	5
熱可塑性樹脂	5	5	5	5	5	5	5	5
臭素系難燃剤								30
難燃助剤								10
その他の難燃剤							30	
樹脂組成物中のリン含量 (重量%)	17.7	0.1	0	0	0	0	0	0
樹脂粘度 (Pa·s, 60°C)	350	140	139	135	245	190	325	92
プリプレグのタック性 (〇:良好, ×:取扱い支障なし, ×:支障あり)	× (不足)	〇	〇	〇	〇	〇	× (不足)	× (過剰)
樹脂硬化条件及び成形材料成形条件	150°C 30分	150°C 30分	150°C 30分	150°C 30分	150°C 3分	150°C 30分	150°C 30分	150°C 30分
樹脂硬化板特性	1330	1220	1231	1226	1220	1239	1427	1402
硬化性	×	×	×	〇	〇	×	×	×
150°C10分硬化	〇	〇	〇	〇	〇	〇	〇	〇
150°C30分硬化	141	140	140	140	117	131	140	146
Tg (°C)	1610	1571	1570	1570	1569	1576	1552	1643
比重	59.6	60.5	59.5	60.0	60.1	60.0	60.2	60.5
繊維体積分率 (%)	0.62	0.59	0.63	0.61	0.60	0.61	0.60	0.62
積層板厚み (mm)	V-0	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	V-2	V-0
難燃性	1990	2590	2580	2570	2710	2700	1910	2550
0° 引張強度 (MPa)	223	265	260	279	435	413	220	260
シャルピー一衝撃値 (kJ/m²)								
複合材料特性								
積層構成: (0/45/90)s								

(樹脂組成の数字は重量部を表す)

【0119】

【表 4】

表 4	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	比較例 12
エポキシ樹脂 (構成要素 [A])	60	100	20 20	10 40 30 20	20 60
アミン系硬化剤 (構成要素 [B])	40		60		20
リン化合物 (構成要素 [C])	10	10	46	10	
構成要素 [B] 以外の硬化剤	4	23 4	4	1.5	2
硬化促進剤					35
熱可塑性樹脂	10	10		3	0.04
その他の難燃剤			17	5	85
樹脂組成物中のリン含量 (重量%)	2.8	2.3	2.0	1.1	0.8
樹脂粘度 (Pa·s, 60°C)	63	49	245	433	1250
プリプレグのタック性 (○: 良好, ○: 取扱い支障なし, ×: 支障あり)	○ (多)	○ (多)	○	○	○
樹脂硬化条件及び複合材料形成条件	80°C 2h	110°C 10分	180°C 2h	125°C 2h	170°C 90分
樹脂硬化板特性	比重 1.246	1.249	1.290	1.245	1.403
複合材料特性	Tg (°C) 83	105	203	130	
積層構成: (0/45/90)s	比重 1.578	1.574	1.593	1.579	
	繊維体積分率 (%) 60.0	59.0	59.5	60.1	
	積層板厚み (mm) 0.62	0.61	0.61	0.62	
	難燃性 V-0	V-0	V-0	V-0	
複合材料特性	0° 引張強度 (MPa) 2580	2590	2600	2530	
積層構成: 一方向	シャルピー衝撃値 (kJ/m²) 265	273	270	380	

(樹脂組成の数字は重量部を表す)

【0120】

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

本発明は、従来技術の課題に鑑み、優れた難燃性および力学特性を有し、かつ燃焼時にハロゲンガスを発することのない軽量の繊維強化複合材料を提供することにある、また、かかる繊維強化複合材料を得るのに好適なプリプレグ、およびエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【解決手段】

下記成分 [A]、[B]、[C] を含み、かつ成分 [C] がリン原子濃度にして 0.2 ～ 1.5 重量%含まれる、炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

[A] エポキシ樹脂

[B] アミン系硬化剤

[C] リン化合物

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 5 3 4 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 5 9]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

氏 名

東レ株式会社